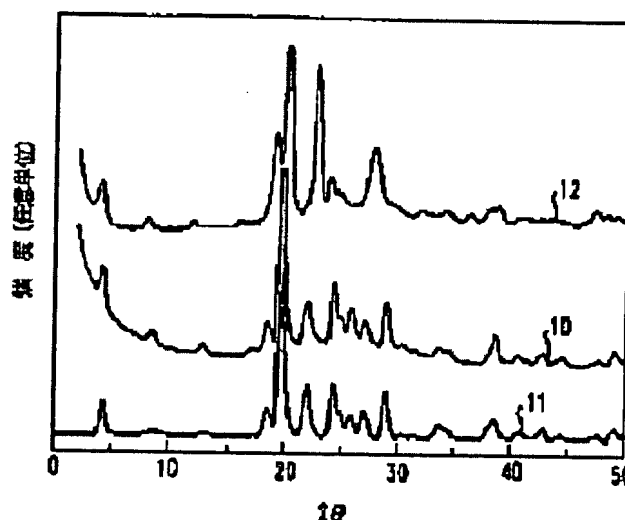


**PRODUCT CONTAINING ALPHA-HEXAPHENYL****Publication number:** JP8264805**Publication date:** 1996-10-11**Inventor:** POORU MAIKERU BURIDENBAUFU; ROBAATO MAKUREMOA FUREMINGU; ROBAATO KOOTO HATSUDON; ROBAATO ARUFURETSUDO ROUDEISU; TEO SHIEGURISUTO**Applicant:** AT & T CORP**Classification:****- international:** *H01L51/05; H01L29/786; H01L51/30; H01L51/40; G02F1/1368; H01L29/66; H01L51/05; G02F1/13; (IPC1-7): H01L29/786; H01L51/00***- European:** H01L51/05B2B6; H01L51/00M2B2; H01L51/05B2B4**Application number:** JP19960039190 19960227**Priority number(s):** US19950393494 19950302**Also published as:**EP0730313 (A2)  
US5659181 (A1)  
EP0730313 (A3)  
CA2166752 (C)**Report a data error here****Abstract of JP8264805**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To accomplish the new phase of  $\alpha$ -6T which is called  $\alpha$ -6T/HT by a method wherein a CuK $\alpha$  powder X-ray diffraction pattern is formed by the hexathienyl phase showing a specific diffraction peak. **SOLUTION:** The greater part of  $\alpha$ -6T contains the  $\alpha$ -6T phase showing the diffraction peak of  $2\theta = 4.31, 8.64, 12.96, 17.32, 26.15,$  and  $29.08$  degrees in a CuK $\alpha$  powder X-ray diffraction pattern. In the conventional  $\alpha$ -6T/HTX powder diffraction pattern 12, the peak of  $26.15$  and  $29.08$  are not observed. Accordingly, the discovery of the existence of an  $\alpha$ -6T high temperature crystal phase, i.e.,  $\alpha$ -6T/HT phase, is a new fact taking into consideration of the conventional high temperature intermediate layer. The electronic band structure of  $\alpha$ -6T/HT is exceedingly alike to two-dimensional organic superconducting member  $k-(\text{ET})_2 \text{Cu}(\text{NCS})_2$  based on 2 (ethylenedithio) tetrathiafulvalen, the mobility of the  $\alpha$ -6T/HT is high, and it is useful as the active material for a TFT.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



**Family list****8 family members for: JP8264805**

Derived from 5 applications

[Back to JP826](#)

- 1 Article Comprising ALPHA-Hexathienyl**  
**Inventor:** BRIDENBAUGH PAUL MICHAEL (US); **Applicant:** AT & T CORP (US)  
FLEMING ROBERT MCLEMORE (US); (+3)  
**EC:** H01L51/05B2B6; H01L51/00M2B2; (+1) **IPC:** H01L51/05; H01L29/786; H01L51/30 (+9)  
**Publication info:** **CA2166752 A1** - 1996-09-03  
**CA2166752 C** - 2000-06-27
- 2 Article comprising alpha-hexathienyl**  
**Inventor:** BRIDENBAUGH PAUL MICHAEL (US); **Applicant:** AT & T CORP (US)  
FLEMING ROBERT MCLEMORE (US); (+3)  
**EC:** H01L51/05B2B6; H01L51/00M2B2; (+1) **IPC:** H01L51/05; H01L29/786; H01L51/30 (+7)  
**Publication info:** **EP0730313 A2** - 1996-09-04  
**EP0730313 A3** - 1998-03-18
- 3 PRODUCT CONTAINING ALPHA-HEXAPHENYL**  
**Inventor:** POORU MAIKERU BURIDENBAUFU; **Applicant:** AT & T CORP  
ROBAATO MAKUREMOA FUREMINGU; (+3)  
**EC:** H01L51/05B2B6; H01L51/00M2B2; (+1) **IPC:** H01L51/05; H01L29/786; H01L51/30 (+7)  
**Publication info:** **JP3168245B2 B2** - 2001-05-21  
**JP8264805 A** - 1996-10-11
- 4 Article comprising alpha-hexathienyl**  
**Inventor:** BRIDENBAUGH PAUL MICHAEL; LAUDISE **Applicant:** AT & T CORP  
ROBERT ALFRED; (+3)  
**EC:** H01L51/05B2B6; H01L51/00M2B2; (+1) **IPC:** H01L51/05; H01L29/786; H01L51/30 (+6)  
**Publication info:** **SG50605 A1** - 1998-07-20
- 5 Article comprising alpha -hexathienyl**  
**Inventor:** BRIDENBAUGH PAUL MICHAEL (US); **Applicant:** LUCENT TECHNOLOGIES INC (US)  
FLEMING ROBERT MCLEMORE (US); (+3)  
**EC:** H01L51/05B2B6; H01L51/00M2B2; (+1) **IPC:** H01L51/05; H01L29/786; H01L51/30 (+7)  
**Publication info:** **US5659181 A** - 1997-08-19

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-264805

(43) 公開日 平成8年(1996)10月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 29/786			H 0 1 L 29/78	6 1 8 B
51/00			29/28	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-39190

(22) 出願日 平成8年(1996)2月27日

(31) 優先権主張番号 3 9 3 4 9 4

(32) 優先日 1995年3月2日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 595119464

エイ・ティ・アンド・ティ・アイピーエ  
ム・コーポレーション

アメリカ合衆国, 33134 フロリダ, コー  
ラル ゲーブルズ, ボンス ド レオン  
ブウルヴァード 2333

(72) 発明者 ボール マイケル プリデンバウフ

アメリカ合衆国, 08876 ニュージャージ  
ー, サマーヴィル, アイロクォイス トレ  
イル 22

(74) 代理人 弁理士 三俣 弘文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ ヘキサチエニールを含む製品

(57) 【要約】

【課題】 有機TFT用の有望な活性層材料を得るため  
の新規な $\alpha$ -6Tを得る。

【解決手段】 熔融 $\alpha$ -6Tの容量の少なくとも一部を  
固化し、295℃以上の温度の基板上に $\alpha$ -6Tを堆積  
するプロセスにより $\alpha$ -6T/HTと称する $\alpha$ -6Tの  
新規の相が生成される。これは、単斜晶系の結晶対称性  
を有し、そのユニットセルの軸は、 $a=0.914\text{ nm}$ 、 $b=0.568\text{ nm}$ 、 $c=2.067\text{ nm}$ で、単斜  
晶系角 $\beta=98^\circ$ で、その誤差は $\pm 1\%$ である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\alpha$ ヘキサチエニールを含む製品において、

前記 $\alpha$ ヘキサチエニールは、CuK $\alpha$ パウダーX線回折パターンにおいて、 $2\theta=4.31, 8.64, 12.96, 17.32, 26.15, 29.08^\circ$ で回折ピークを示す $\alpha$ ヘキサチエニールの相からなることを特徴とする製品。

【請求項2】 前記 $\alpha$ ヘキサチエニールの相は、単斜晶系の結晶対称を有し、そのユニットセル軸は、 $a=0.914\text{ nm}$ ,  $b=0.568\text{ nm}$ ,  $c=2.067\text{ nm}$ で、単斜晶系角 $\beta=98^\circ$ で、その誤差は約 $\pm 1\%$ であることを特徴とする請求項1の製品。

【請求項3】 前記 $\alpha$ ヘキサチエニールの相は、熔融状態の $\alpha$ ヘキサチエニールの少なくとも一部を固化するプロセスにより生成されることを特徴とする請求項1の製品。

【請求項4】 前記 $\alpha$ ヘキサチエニールの相は、 $295^\circ\text{C}$ 以上の温度の基板上に $\alpha$ ヘキサチエニールを堆積するプロセスにより生成されることを特徴とする請求項1の製品。

【請求項5】 前記 $\alpha$ ヘキサチエニールは、前記 $\alpha$ ヘキサチエニールの相のフィルムであることを特徴とする請求項1の製品。

【請求項6】 前記製品は、 $\alpha$ ヘキサチエニールの相のフィルムからなる薄膜トランジスタである請求項5の製品。

【請求項7】 前記製品は、フラットスクリーン表示装置であることを特徴とする請求項6の製品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 $\alpha$ ヘキサチエニール( $\alpha$ -hexathieryl  $\alpha$ -6T)を含む物品に関し、物品、例えば、 $\alpha$ -6T層を含む薄膜トランジスタに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、かなりの努力が、有機活性層を有する薄膜トランジスタ(TFT)に向けられている。これに関しては、例えば、F. Garnier 他著の「Science」Vol. 265の1684ページを参照のこと。活性層材料として、現在最も多く用いられている有機化合物は、 $\alpha$ ヘキサチエニールであり、これは、通常、 $\alpha$ -6Tと称する。これに関しては、G. Horowitz著の「J. Applied Physics」Vol. 70(1)の469ページを参照のこと。

【0003】 しかし、これらの研究開発の努力にも関わらず、「有機」TFTは、いまだに商業ベースでは達成されておらず、その理由としては、通常、従来素子の特性が悪いためである。このような従来の素子特性が悪い原因の一部は、通常の有機活性層の低品質である。

【0004】 このような素子特性の最近の大きな改良

は、素子構造の変化から得られたものである。これに関しては、同時継続の米国特許出願第08/353024号を参照(後日明細書を提出する用意がある)のこと。

【0005】 さらに、最近の技術進歩は、活性層材料として有効な有機化合物の改良された製造方法の発見から得られている。これに関しては、同時継続の米国特許出願第08/353032号(後日明細書を提出する用意がある)を参照のこと。この新たに得られた合成方法を用いて、室温での導電性は、 $10^{-8}\text{ S/cm}$ の $\alpha$ -6Tのフィルムの形成に成功しており、そして、このような改良された $\alpha$ -6Tを有するTFTのオン/オフ比率は、 $10^6$ 以上である。従来技術と同様に、この $\alpha$ -6T層は、昇華により形成されている。

## 【発明が解決しようとする課題】

【0006】 このように、最近では改良されているにも関わらず、さらに高品質の $\alpha$ -6Tを得ることが望まれている。したがって、本発明の目的は、有機TFT用の有望な活性層材料を得るために、新規な $\alpha$ -6Tを得ることである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、 $\alpha$ -6T/HTと称する $\alpha$ -6Tの新規の相を実現する。特に、本発明は、 $\alpha$ -6Tを相当量含む物品で実現される。このような物品は、例えば、TFTで、フラットパネル表示、あるいは、電子メモリ等のTFTの多様性を利用する物品である。特に、 $\alpha$ -6Tの大部分は、そのCuK $\alpha$ 粉末X線回折パターンにおいて、その解析ピークが、 $2\theta=4.31, 8.64, 12.96, 17.32, 26.15, 29.08^\circ$ を示すような $\alpha$ -6Tの相を含む。この新規の相は、 $\alpha$ -6T/HTと称し、実験によれば、固体材料の大部分が $\alpha$ -6T/HTからなるように、熔融 $\alpha$ -6Tの容量の少なくとも一部を固化するプロセスにより生成される。本発明によれば、 $\alpha$ -6T/HTは、単斜晶系の結晶対称性を有し、そのユニットセルの軸は、 $a=0.914\text{ nm}$ ,  $b=0.568\text{ nm}$ ,  $c=2.067\text{ nm}$ で、単斜晶系角 $\beta=98^\circ$ で、その誤差は $\pm 1\%$ である。この単斜晶系角 $\beta$ は、従来と同様に、a結晶軸とc結晶軸との間の角を意味する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 従来技術における $\alpha$ -6T層の形成は、材料の融点近傍の温度に維持された $\alpha$ -6Tから冷却された基板上に、 $\alpha$ -6Tを昇華させて形成している。このようにして得られた $\alpha$ -6T層は、通常、高度に多結晶化しており、キャリア移動度が比較的低い。この従来の $\alpha$ -6Tは、 $\alpha$ -6T/LTと称する。前掲の米国特許出願第353032号の図7は、このような $\alpha$ -6T/LTの代表的なサンプルのX線回折パターンを示している。

【0009】 この米国特許出願第353032号は、こ

のような $\alpha$ -6 T/L Tの製造方法を開示し、そして、この $\alpha$ -6 T/L Tは、改良された材料特性を示している。そして、米国特許出願第3 5 3 0 3 2号の図6は、このような改良された $\alpha$ -6 T/L TのサンプルのX線回折パターンを示している。このような改良された $\alpha$ -6 T/L Tは、高いキャリア移動度を有し、高い電流オン/オフ比率を有するTF Tを形成できる。

【0010】この従来技術においては、 $\alpha$ -6 T内に多形同質異像の存在が認められる。これに関しては、B. Serret著の「Chemistry of Materials」Vol. 6 (1994年)の1809ページを参照のこと。前掲の論文に記載されている相の何れも、本発明の目的である $\alpha$ -6 T/H Tに対応するものは存在しない。

【0011】S. Destri他著の「Advanced Material」Vol. 5(1) (1993年)の43ページは、高温時の $\alpha$ -6 Tの中間相の形成について報告している。同文献は、結晶 $\alpha$ -6 Tの公知の相の属性となるピークと、結晶 $\alpha$ -6 Tの属性とはならないピークを含む高温(305~310℃から冷却した材料)のX線回折パターンを報告している。前掲の論文の特に図3は、従来の昇華された $\alpha$ -6 Tの回折パターンと、307℃から冷却された $\alpha$ -6 Tのパターンについて報告している。後者のカーブにおいては、いくつかのピークが、 $\alpha$ -6 Tの従来の結晶相には関連しないが、中間相に属するものとして認識されると報告している。

【0012】高温中間相の従来の報告からすると、 $\alpha$ -6 Tの高温結晶相、すなわち、 $\alpha$ -6 T/H T相が存在するという発見は、新規なものである。 $\alpha$ -6 T/H Tは、 $\alpha$ -6 Tの新たな形態であるのみならず、バンド構造を考慮すると、この $\alpha$ -6 T/H Tは、有機TF Tのような応用において、好ましい材料となる特性を有すると考えられる。

【0013】当業者には公知のように、材料は、通常、X線回折パターンで識別される。図1は、 $\alpha$ -6 T/H Tのサンプルの測定されたXパウダー回折(Cu K $\alpha$ 放射)パターン(10)と、計算上のパターン11とを示す。この計算上のパターンは、 $\alpha$ -6 T/H Tの単結晶回折の結果に基づいている。この結晶は、半透明で、オレンジ色の光沢をしている。統合X線強度は、従来の回折測定計(diffractometer)上のグラファイト単色(graphite monochromatized) Cu K $\alpha$ 放射でもって収集され、この結晶構造分析は、公知の構造パッケージを用いて、従来のコンピュータワークステーション上で実行された。硫黄原子と炭素原子とは、異方性にリファイン(refine)され、水素原子用に共通の同方性温度係数がリファインされた。これ以外の制限条件は、採用していない。分析した結果、 $\alpha$ -6 T/H Tは、単斜晶系の結晶対称を有し、そのユニット軸は、 $a=0.914$  nm,  $b=0.568$  nm,  $c=2.067$  nmで、 $\beta=98^\circ$ で、その精度誤差は、 $\pm 1\%$ である。図1によ

ば、測定パターンからの背景散乱を減算した後の測定パウダー回折パターンと、計算パウダー回折パターンとの完全な一致がみられ、これにより、単結晶分析の結果を支持できる。

【0014】図1には、従来材料である $\alpha$ -6 T/L TのCu K $\alpha$ パウダー回折パターン(12)も示す。ここからわかるように、 $\alpha$ -6 T/H Tと $\alpha$ -6 T/L Tとの間の構造上の差異を示す回折パターン10と12との間の差が示されている。例えば、従来の回折パターン12のピークは、 $2\theta=3.95, 7.90, 11.84, 15.82^\circ$ であり、一方、回折パターン10は、これらの回折角度では、ピークを示さず、そのピークは、 $2\theta=4.31, 8.64, 12.96, 17.32^\circ$ である。さらに、回折パターン10における $2\theta=26.15$ と $29.08^\circ$ のピークは、回折パターン12では観測されない。逆に回折パターン12は、 $\theta=22.68^\circ$ でピークを有するが、回折パターン10には、このピークは存在しない。

【0015】拡張ハッケル(Huckel)理論によるバンド構造計算によれば、 $\alpha$ -6 T/H Tは、間接遷移ギャップ半導体で、Yで導電バンドが最小になり、 $\Gamma$ で価電子バンドが最大となる。この導電バンドと価電子バンドの両方とも、分子結晶に対しては、X軸とY軸に沿っては高程度の分散を示し、Z軸に沿っては分散を示さない。計算されたエネルギーギャップは、19.5 eVである。図2~図4は、 $\alpha$ -6 T/H Tの4個の最高占有バンドと、2個の最低非占有バンドの計算上の分散関係を示している。ここで、 $\Gamma=(0, 0, 0)$ 、 $X=(a^*/2, 0, 0)$ 、 $Y=(0, b^*/2, 0)$ 、 $Z=(0, 0, c^*/2)$ で、ここで、 $a^*$ 、 $b^*$ 、 $c^*$ は、従来の相反格子ベクトル(reciprocal lattice vector)である。図2においては、自由分子内の対応するエネルギーレベルを示している。拡張ハッケル(Huckel)理論によるバンド構造計算は従来公知のものである。

【0016】 $\alpha$ -6 T/H Tの計算上の電子バンド構造は、2(エチレンジチオ)テトラチアフルバレン(bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene(ET))に基づく、二次元有機超伝導体、例えば、 $k-(ET)_2Cu(NCS)_2$ のそれに極めて類似している。このことは、 $\alpha$ -6 T/H Tのホール移動度が高いことを示し、 $\alpha$ -6 T/H Tが(特に、その単結晶形態で)TF Tの活性材料として有益であることを示している。 $\Gamma$ における $k-(ET)_2Cu(NCS)_2$ の計算されたバンド幅は、フェルミレベルに近いバンドに対しては、0.56 eVで、 $\alpha$ -6 T/H Tのバレンスバンドは、計算によると、 $\Gamma$ で0.40 eVの幅を有する。類似のバンド幅からすると、これら二つの材料は、ほぼ同様なホール移動性を示すと予想される。測定結果は、従来技術の従来材料は、 $0.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上のホール移動度を有することを示している。かくして、本発明の材料も、同

5

様に  $0.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  位のホール移動度を有する。そして、このことは、従来技術の  $\alpha-6\text{T}/\text{HT}$  で通常観測されるホール移動度以上に高いものである。

【0017】次に、本発明の  $\alpha-6\text{T}/\text{HT}$  の製造方法について述べる。ある量の  $\alpha-6\text{T}$  を合成し、前掲の米国特許出願第353032号に示された用に、それを純化し、そして、このようにして生成された材料をボロシリケートガラス製のキャピラリー内に配置する。その際、空気と湿気をキャピラリー内から取り除くようにする。このように材料を入れたキャピラリーを火炎でシールした後、ホットステージ (hot stage) を有する従来の顕微鏡に移す。このホットステージは、キャピラリーに沿って、所定の温度勾配をもたらすようにする。代表的な温度プロファイルを、図5に示し、ここで、番号50は、温度プロファイル、51は、観測ポートの位置 (viewing point)、52は、最適結晶成長の概略領域、53は、キャピラリーのサンプルチューブの位置、54は、真鍮製のヒートリークチューブ (heat leak tube) の位置を示す。同図からわかるように、温度勾配は、 $0.1^\circ\text{C}/\text{mm}$  である。

【0018】このキャピラリーは、 $309.5^\circ\text{C}$  以上  $315^\circ\text{C}$  以下まで加熱され、その後、キャピラリーを移動させることなく除冷 ( $5 \sim 0.1^\circ\text{C}/\text{分}$ ) する。顕微鏡観測によれば、赤-オレンジ色の開始材料は約  $309^\circ\text{C}$  で溶融し、冷却して赤-オレンジ色の物質を生成する。この温度が  $315^\circ\text{C}$  以上になると、この材料は、好ましくない茶色-黒色の材料となる。 $\alpha-6\text{T}$  を  $315^\circ\text{C}$  以上に加熱すると、その材料が分解し、ポリマー化する。除冷することにより、結晶が成長して、より低速で最高の傾斜領域で最適な結晶が生成される。高度な多結晶 (highly polycrystalline) 材料、あるいは、フィルム

6

が望ましい場合には、より高速の冷却が好ましい。除冷は、キャピラリーの温度が  $280^\circ\text{C}$  になるまで行われる。

【0019】上記の溶融成長方法は、 $\alpha-6\text{T}/\text{HT}$  の高品質の単結晶と、単相パウダーを生成する。さらにまた、本発明の方法を利用することにより、適当な基板上に薄いフィルムのような単結晶粉末形態以外で、他の方法を用いて、 $\alpha-6\text{T}/\text{HT}$  を生成することもできる。例えば、 $\alpha-6\text{T}/\text{HT}$  のフィルムは、基板上に昇華することにより形成することができるが、ただし、この基板は、充分な高温、例えば、 $295^\circ\text{C}$  以上に保持して行われる。より低い基板の温度 ( $275^\circ\text{C}$ ) においては、従来の  $\alpha-6\text{T}/\text{LT}$  の相が形成されてしまう。かくして、従来技術の TFT の有機活性層を  $\alpha-6\text{T}/\text{HT}$  で置換することができる。

【0020】

【発明の効果】このように、本発明の  $\alpha-6\text{T}/\text{HT}$  で、従来の有機活性層を形成することにより、大幅な素子の設計変更無しに、フラットパネル表示の回路が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】パウダーX線回折パターンを示す図。

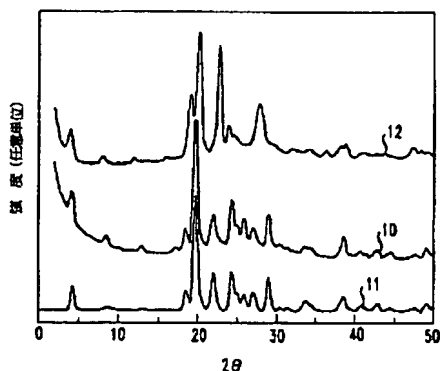
【図2】 $\alpha-6\text{T}/\text{HT}$  の計算上のエネルギーバンドダイアグラムを示す図。

【図3】 $\alpha-6\text{T}/\text{HT}$  の計算上のエネルギーバンドダイアグラムを示す図。

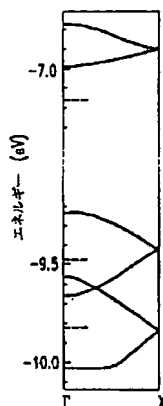
【図4】 $\alpha-6\text{T}/\text{HT}$  の計算上のエネルギーバンドダイアグラムを示す図。

【図5】単結晶  $\alpha-6\text{T}/\text{HT}$  を成長させるのに用いられる装置内の代表的な温度プロファイルを表す図。

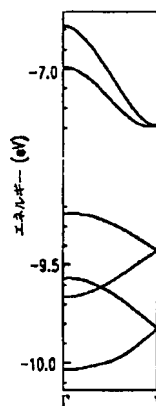
【図1】



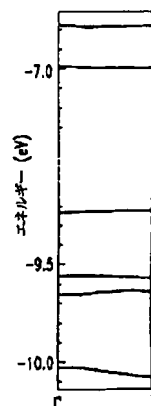
【図2】



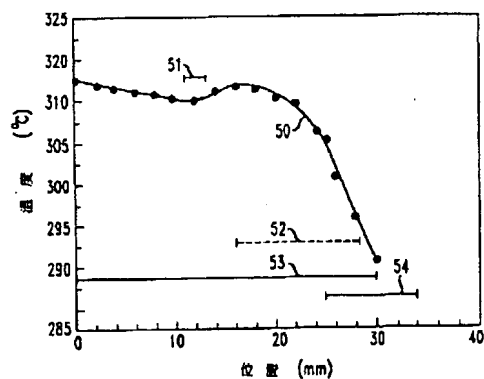
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 ロバート マクレモア フレミング  
アメリカ合衆国, 07928 ニュージャージー,  
チャタム, イースト コールマン ア  
ヴェニュー 32

(72)発明者 ロバート コート ハッドン  
アメリカ合衆国, 07801 ニュージャージー,  
ドーヴァー, ダニエル ストリート  
305

(72)発明者 ロバート アルフレッド ロウデイス  
アメリカ合衆国, 07922 ニュージャージー,  
パークレイ ハイツ, レナイブ ラ,  
65

(72)発明者 テオ シエグリスト  
アメリカ合衆国, 08853 ニュージャージー,  
ネシャニック ステーション, メイブル  
アヴェニュー, ピーオー ボックス  
522